



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012150654/04, 26.11.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.11.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.11.2012

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: А.В. Ковалевский и др. "Анодное растворение сплавов иттрия и редкоземельных металлов с цинком в расплавленной смеси хлоридов калия и лития" в кн.: Физическая химия и электрохимия солевых расплавов. Сб. трудов УПИ им. С.М. Кирова, 220, 1973, 73-76. WO 2000079542A1, 28.12.2000 . DE 1533138A, 02.01.1970

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности, Т.В.
Маркс

(72) Автор(ы):

Абрамов Александр Валерьевич (RU),
Васин Борис Дмитриевич (RU),
Дедюхин Александр Сергеевич (RU),
Половов Илья Борисович (RU),
Щетинский Андрей Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЖИДКИХ СПЛАВОВ С ЦИНКОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области создания пирохимических технологий переработки облученного ядерного топлива, а именно к способу извлечения редкоземельных элементов из жидкого сплава с цинком. Предлагаемый способ включает погружение сплава в солевой расплав с последующим переводом редкоземельных элементов из жидкого сплава в

расплав путем окисления. При этом окисление редкоземельных элементов осуществляют в расплаве хлорида цинка в интервале температур 420-550°C, а в качестве окислителя используют ионы цинка из расплава. Способ обеспечивает большой выход по массе среди продуктов деления. 2 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 522 905** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

G21C 19/48 (2006.01)

G21F 9/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012150654/04, 26.11.2012

(24) Effective date for property rights:
26.11.2012

Priority:

(22) Date of filing: 26.11.2012

(45) Date of publication: 20.07.2014 Bull. № 20

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UrFU,
Tsentr intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks

(72) Inventor(s):

Abramov Aleksandr Valer'evich (RU),
Vasin Boris Dmitrievich (RU),
Dedjukhin Aleksandr Sergeevich (RU),
Polovov Il'ja Borisovich (RU),
Shchetinskij Andrej Valer'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)

(54) **METHOD OF RARE-EARTH ELEMENTS EXTRACTION FROM LIQUID ALLOYS WITH ZINC**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: proposed method comprises immersion of alloy into salt melt to change rare-earth element from liquid alloy into melt by oxidation. Note here that

said oxidation is performed in zinc chloride melt at 420-550°C while melt zinc ions are used as oxidiser.

EFFECT: higher yield.

2 tbl, 2 ex

R U 2 5 2 2 9 0 5 C 1

R U 2 5 2 2 9 0 5 C 1

Изобретение относится к области создания пирохимических технологий переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ).

В качестве рабочих сред для пирохимической переработки ОЯТ наиболее перспективно использование расплавленных смесей хлористых солей. В основе процессов переработки лежит селекция компонентов ОЯТ в системе «солевой расплав - металл». В качестве металлов целесообразно применять легкоплавкие, например цинк. Распределение компонентов между жидкими солевыми и металлическими фазами можно осуществлять электролизом, либо обменными окислительно-восстановительными процессами. Бестоковые методы значительно проще в технологическом плане. Одной из важных операций при организации технологических схем является извлечение редкоземельных продуктов деления, имеющих большой выход по массе в ОЯТ и высокую суммарную радиоактивность, из жидких сплавов с цинком. На создание такого способа, отличающегося эффективностью и простотой, направлено предлагаемое изобретение.

Анализ уровня техники в данной области свидетельствует о том, что наиболее близким к заявляемому способу является способ извлечения редкоземельных элементов из жидких сплавов с цинком, включающий погружение сплава в солевой расплав с последующим переводом редкоземельных элементов из жидкого сплава в солевой расплав путем окисления (А.В. Ковалевский, В.А. Лебедев и

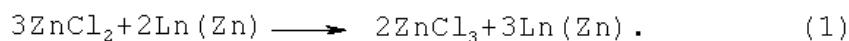
И.Ф. Ничков "Анодное растворение сплавов иттрия и редкоземельных металлов с цинком в расплавленной смеси хлоридов калия и лития", в кн.: Физическая химия и электрохимия солевых расплавов. Сб. трудов УПИ им. СМ. Кирова, №220, 1973, с.73-76). Извлечение иттрия и редкоземельных металлов (РЗМ) из цинковых сплавов за счет их окисления электрическим током осуществлялось при 500, 600 и 700°C в инертной среде при плотностях тока 0.010-0.015 А/см² в расплаве KCl-LiCl.

Основными недостатками этого способа являются: необходимость использования в качестве катода газодиффузионного электрода, омываемого химически агрессивным газом - хлором; сложность управления электрохимическим процессом при создании оптимальных режимов растворения; частичное растворение цинка совместно с РЗМ. Данные факторы приводят к удорожанию и усложнению всей технологии извлечения редкоземельных элементов из облученного ядерного топлива.

Задачей настоящего изобретения является создание эффективного и простого в технологическом оформлении бестокового способа извлечения редкоземельных элементов из жидких сплавов с цинком, имеющего большой выход по массе среди продуктов деления.

Указанная задача решается тем, что извлечение редкоземельных элементов из жидкого сплава с цинком, включающее погружение сплава в солевой расплав с последующим переводом редкоземельных элементов из жидкого сплава в расплав путем окисления, осуществляется в расплаве хлорида цинка в интервале температур 420-550°C, а в качестве окислителя используются ионы цинка из расплава.

Сущность предлагаемого способа заключается в том, что редкоземельные металлы могут быть извлечены из жидкометаллических сплавов с цинком в солевую фазу ZnCl₂ в результате обменных реакций непосредственно с ионами цинка, содержащимися в расплаве ZnCl₂,



Для успешного извлечения РЗМ из жидких сплавов на основе цинка, контактирование солевой и металлической фаз необходимо проводить при температурах от 420 до 550°C.

Нижний температурный предел обусловлен температурами плавления сплавов, а верхний - высокой летучестью паров хлорида цинка.

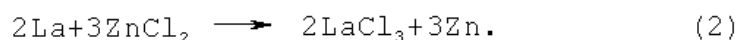
В качестве расплава необходимо использовать индивидуальный хлорид цинка, что позволит достичь максимально эффективного извлечения РЗМ и не вызовет загрязнения солевого расплава и жидкого сплава посторонними компонентами.

Результатом рассматриваемой технологической операции является получение хлорида цинка, обогащенного хлоридами редкоземельных элементов, и металлического цинка с низким остаточным содержанием РЗМ, пригодного для вторичного использования в качестве растворителя металлического топлива либо жидкометаллических электродов.

Пример 1

Сплавы Zn-La готовили сплавлением индивидуальных металлов, исходное содержание лантана в сплаве варьировали от 0.2 до 5 мас.%. Выдержку образцов сплавов в расплаве проводили внутри кварцевой ячейки, в которую помещали алундовый тигель с солью и образцами. Расплав в ячейке находился под атмосферой очищенного аргона при 450°C. Время контакта сплавов с расплавленным хлоридом цинка составляло 10 часов. Исходная масса электролита $ZnCl_2$ была равна 15 г, масса сплавов около 3 г. После испытаний в расплав опускали капилляр и производили отбор пробы электролита. Далее расплав охлаждали до комнатной температуры, извлекали образцы сплавов, отмывали и сушили их. В отобранной пробе электролита определяли концентрации лантана, перешедшего в расплав из образцов сплава Zn-La при контакте с хлоридом цинка. Солевой расплав и образцы сплавов анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В ходе каждого эксперимента определяли содержание лантана в сплавах до и после их выдержки в расплаве $ZnCl_2$.

В процессе контакта сплава Zn-La с расплавом $ZnCl_2$ идет процесс обменного вытеснения РЗМ в солевой электролит в результате протекания окислительно-восстановительной реакции



В ходе протекающей реакции образуется лантансодержащий хлоридный расплав на основе $ZnCl_2$. Результаты химического анализа сплавов до и после контакта с хлоридом цинка приведены в табл.1. Там же представлены данные о концентрации лантана в полученном солевом плаве и величины степени извлечения лантана из сплава. Согласно полученным результатам в результате 10 часов выдержки в расплаве хлорида цинка исходный сплав Zn-La обогащается по цинку и значительно обедняется по лантану. Содержание лантана в полученном электролите $ZnCl_2$ - $ZnCl_3$ варьируется в зависимости от исходного содержания РЗМ в сплаве.

Таблица 1

Результаты опытов по извлечению лантана из сплавов Zn-La при 450°C в течение 10 часов

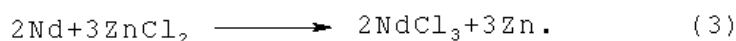
Начальное содержание La в сплаве, мас.%	Конечное содержание La в сплаве, мас.%	Содержание La в плаве $ZnCl_2$ - $LaCl_3$, мас.%	Степень извлечения La, %
0.16	<0.001	0.03	>99
0.37	0.006	0.08	98
0.86	0.17	0.17	87
4.62	0.53	1.01	89

Средняя скорость растворения лантана из сплава Zn-La 5 мас.% составляет 4.22 мг/(см²·ч), для сплава Zn-La 0.5 мас.% - 0.35 мг/(см²·ч). Потери лантана в процессе обменного вытеснения составляют меньше 0.3%, что соответствует допустимым погрешностям химического анализа.

Пример 2

Сплавы Zn-Nd готовили сплавлением индивидуальных металлов, исходное содержание неодима в сплаве варьировали от 0.2 до 5 мас.%. Выдержку образцов сплавов в расплаве проводили внутри кварцевой ячейки, в которую помещали алундовый тигель с солью и образцами. Расплав в ячейке находился под атмосферой очищенного аргона при 450°C. Время контакта сплавов с расплавленным хлоридом цинка составляло 10 часов. Исходная масса электролита ZnCl_2 была равна 15 г, масса сплавов около 3 г. После испытаний в расплав опускали капилляр и производили отбор пробы электролита. Далее расплав охлаждали до комнатной температуры, извлекали образцы сплавов, отмывали и сушили их. В отобранной пробе электролита определяли концентрации неодима, перешедшего в расплав из образцов сплава Zn-Nd при контакте с хлоридом цинка. Солевой плав анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В ходе каждого эксперимента определяли содержание неодима в сплавах до и после их выдержки в расплаве ZnCl_2 .

В процессе контакта сплава Zn-Nd с расплавом ZnCl_2 идет процесс обменного вытеснения неодима в солевой электролит в результате протекания окислительно-восстановительной реакции



В ходе протекающей реакции образуется неодимсодержащий хлоридный расплав на основе ZnCl_2 . Результаты химических анализов сплавов до и после контакта с хлоридом цинка приведены в табл.1. Там же представлены данные о концентрации неодима в полученном солевом плаве и величины степени извлечения неодима из сплава.

Результаты опытов по извлечению неодима из сплавов Zn-Nd при 450°C в течение 10 часов			
Начальное содержание Nd в сплаве, мас.%	Конечное содержание Nd в сплаве, мас.%	Содержание Nd в плаве ZnCl_2 - NdCl_3 , мас.%	Степень извлечения Nd, %
0.18	<0.001	0.04	>99.5
0.47	0.002	0.11	99.6
0.88	0.007	0.21	99.2
4.72	0.06	0.16	98.7

Согласно полученным результатам после 10 часов выдержки в расплаве хлорида цинка исходный сплав Zn-Nd обогащается по цинку и значительно обедняется по неодиму. Содержание неодима в полученном электролите ZnCl_2 - NdCl_3 варьируется в зависимости от исходного содержания РЗМ в сплаве.

Таким образом, показана возможность глубокого извлечения редкоземельных продуктов деления из сплавов на основе цинка в ходе обменной реакции с расплавленным хлоридом цинка.

Технический результат заключается в том, что глубина извлечения лантана и неодима из сплавов с цинком в расплавленный хлорид цинка при температурах 420-550°C составляет свыше 99%.

Формула изобретения

Способ извлечения редкоземельных элементов из жидкого сплава с цинком, включающий погружение сплава в солевой расплав с последующим переводом редкоземельных элементов из жидкого сплава в расплав путем окисления, отличающийся тем, что окисление редкоземельных элементов осуществляют в расплаве хлорида цинка в интервале температур 420-550°C, а в качестве окислителя используют ионы цинка из

расплава.

5

10

15

20

25

30

35

40

45